

**UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI**

**Programa de Pós-Graduação em Química – Mestrado em Química**

**Wbiratan Cesar Macedo de Oliveira**

**DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO PARA EXTRAÇÃO DE LANTÂNIO EM  
LIXIVIADOS DE BATERIAS NiMH UTILIZANDO SISTEMAS AQUOSOS  
BIFÁSICOS**

**Diamantina  
2016**

**Wbiratan Cesar Macedo de Oliveira**

**DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO PARA EXTRAÇÃO DE LANTÂNIO EM  
LIXIVIADOS DE BATERIAS NiMH UTILIZANDO SISTEMAS AQUOSOS  
BIFÁSICOS**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, nível de Mestrado, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Leandro Rodrigues de Lemos

**Diamantina  
2016**

Ficha Catalográfica – Serviço de Bibliotecas/UFVJM  
Bibliotecário Anderson César de Oliveira Silva, CRB6 – 2618.

O48d	<p>Oliveira, Wbiratan Cesar Macedo de Desenvolvimento de um método para extração de lantânio em lixiviados de baterias NiMH utilizando sistemas aquosos bifásicos / Wbiratan Cesar Macedo de Oliveira. – Diamantina, 2016. 70 p. : il.</p> <p>Orientador: Leandro Rodrigues de Lemos</p> <p>Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Química) - Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri.</p> <p>I. Lantânio. 2. Hidrometalurgia. 3. Bateria níquel metal-hidreto. 4. Sistemas aquosos bifásicos. 5. Química verde. I. Título. II. Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri.</p> <p><b>CDD 543</b></p>
------	--

Elaborado com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

**Wbiratan Cesar Macedo de Oliveira**

**DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO PARA EXTRAÇÃO DE LANTÂNIO EM  
LIXIVIADOS DE BATERIAS NiMH UTILIZANDO SISTEMAS AQUOSOS  
BIFÁSICOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, nível de Mestrado, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Leandro Rodrigues de Lemos

Data de aprovação 18/03/2016

Prof. Dr. Leandro Rodrigues de Lemos  
Professor Orientador

Prof. Dr. Lucas Franco Ferreira (UFVJM)

Prof. Dr. Guilherme Dias Rodrigues (UFMG)

**Diamantina**

## AGRADECIMENTOS

Ao Senhor Deus, porque ELE é bom; porque eterna é a sua misericórdia (Salmo 117). Obrigado pela oportunidade, pelo cuidado, pelo amor e pela coragem a mim concedida.

À Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri e ao Programa de Pós-Graduação em Química pela possibilidade de realização deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais, FAPEMIG, e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, pelo auxílio financeiro.

À minha família: em especial minha mãe Terezinha e meu pai Francisco (*in memoriam*). Agradeço também a todos os demais, irmãos, sobrinhos, primos e agregados.

Ao Professor Leandro, pela orientação, incentivo, paciência e por toda disponibilidade, minha eterna gratidão.

A todos meus AMIGOS, sem exceção, cada um de vocês tem um pedacinho de “culpa” neste trabalho, grato!

Ao Grupo de Oração Universitário (Anjos de Resgate), por ter sido minha segunda família, meu rochedo, meu amparo, gratidão!

Por fim, agradeço a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho, muito obrigado!

## RESUMO

Neste trabalho foi estudado o comportamento de extração do lantânio em sistemas aquosos bifásicos (SAB) e foi desenvolvido um novo método hidrometalúrgico ambientalmente seguro para a extração seletiva de La a partir de lixiviado de baterias NiMH. O comportamento de extração do La foi avaliado verificando a influência dos seguintes parâmetros: presença e concentração de diversos agentes extratantes (Alaranjado de xilenol, 1-(2-piridilazo)-2-naftol, Ditizona, 8-hidroxiquinolina, e 1,10-fenantrolina); pH (3,00, 6,00 e 9,00); eletrólito ( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  e  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) e polímero (L64 e PEO1500) formadores do sistema. A eficiência de recuperação foi avaliada através da análise da porcentagem de extração (% E) e as melhores condições de extração do analito foram obtidas no SAB formado por PEO1500 +  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  +  $\text{H}_2\text{O}$ , pH = 6,00; empregando o extratante 1,10-fenantrolina, atingindo um valor máximo de %E = 74,1 %. Na sequência o método foi aplicado a um lixiviado de bateria NiMH. Os terras raras foram precipitados mediante ajuste de pH (2,50) e posteriormente solubilizado em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 M. Após 3 etapas sucessivas de extração foram obtidos altos valores de fator de separação (S) entre o analito e os concomitantes metálicos ( $S_{\text{La,Co}} = 6.3 \times 10^3$ ,  $S_{\text{La,Ni}} = 2,55 \times 10^4$ ,  $S_{\text{La,Fe}} = 1,15 \times 10^3$  and  $S_{\text{La,Ce}} = 30,9$ ). Além disso, foi realizado um ensaio de *stripping* no qual 88,5% de La, em uma única etapa, foi disponibilizado sob a forma iônica na FI para uma possível etapa posterior de eletrodeposição.

Palavras chaves: Lantânio, Hidrometalurgia, Bateria NiMH, Sistemas aquosos bifásicos, química verde.

## ABSTRACT

In this work was investigated the extraction behavior of lanthanum in the aqueous two-phase system (ATPS) and new environmentally safe hydrometallurgical method was developed for the selective extraction of La from NiMH battery leachate. The extraction behavior of La was evaluated verifying the influence of the following parameters on the metals extraction: presence and concentration of the several extractants 1-(2-piridil-azo)-2-naphtol, dithizone, 8-hydroxyquinoline, 1-10 phenanthroline and xylenol oragne; pH (3.00, 6.00 and 9.0); ATPS-forming electrolyte (( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  e  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ); ATPS-forming polymer (L64 or PEO1500). The recovery efficiency was evaluated through analyzing the extraction percentage (%E) and the best conditions for analyte extraction were achieved for the PEO1500 +  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  ATPS, pH = 6.00, using 1-10 phenanthroline as extractant agente (%E = 74,1 %). In the following section, the method was applied to a real NiMH battery leachate. The rare earths were precipitated by pH adjustment (2.50), which was solubilized in 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution. After 3 steps of successive extractions it was possible to obtain high separation factor (S) values between the analyte and mettalic concomitant ( $S_{\text{La},\text{Co}} = 6.3 \times 10^3$ ,  $S_{\text{La},\text{Ni}} = 2,55 \times 10^4$ ,  $S_{\text{La},\text{Fe}} = 1,15 \times 10^3$  and  $S_{\text{La},\text{Ce}} = 30,9$ ). Moreover, a stripping assay was carried out and after one single step, 88.5% of lanthanum was available to a possible electro winning step.

Key words: Lanthanum, Hydrometallurgy, NiMH Battery, aqueous two-phase systems, green chemistry.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- A Tabela Periódica, com destaque para os grupos dos metais lantanídeos e das terras raras. ....	20
Figura 2 – Composições do SAB composto por Poli(óxido de etileno) 1500 g mol <sup>-1</sup> (PEO1500) + sulfato de lítio + água a 25 ° C. ....	30
Figura 3 – Diagrama de fase expresso em coordenadas retangulares do SAB formado por um polímero e um eletrólito. ....	30
Figura 4 – Esquema do sistema utilizado na lixiviação da bateria NiMH. ....	41

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Proporção estimada do consumo de elementos terras raras, segundo a indústria. .22	22
Gráfico 2 - Participação dos principais países nas reservas mundiais de ETRs.....24	24
Gráfico 3 - Produção Mundial em toneladas de ETR em diferentes países. ....24	24
Gráfico 4 – Comportamento de extração do La em SAB formado por L64 + Tartarato de sódio + água utilizando diversos agentes extratantes (Dit, PAN, Hid, Fen e Ala) em valor de pH = 6,0. ....43	43
Gráfico 5 – Comportamento de extração do La em SAB formado por L64 + Tartarato de sódio + água utilizando diversos agentes extratantes (Dit, PAN, Hid, Fen e Ala) em valores de pH = 3,0 (a) e 9,0 (b). ....46	46
Gráfico 6 – Comportamento de extração do La em SAB formados por L64 + sais de sódio + água na presença dos extratantes Hid e Fen em valor de pH = 6,0. ....49	49
Gráfico 7 – Comportamento de extração do La em SAB formado por L64 + sais de sulfato + água na presença dos extratantes Hid e Fen em valor de pH =6,0. ....50	50
Gráfico 8 – Comportamento de extração do La em SAB formado por polímero (L64 ou PEO1500) + sulfato de lítio + água utilizando Hid e Fen como agentes extratantes em valor de pH =6,0. ....52	52
Gráfico 9 – Comportamento de extração de níquel e lantânio em SAB formado por PEO1500 + sulfato de lítio + água utilizando como extratante a Fen em valor de pH = 6,0.....53	53
Gráfico 10 – Fator de separação entre o lantânio e os diversos íons metálicos estudados em SAB formado por PEO1500 + sulfato de lítio + água utilizando como extratante a Fen em valor de pH = 6,0. ....54	54
Gráfico 11 – Comportamento de extração dos metais presentes no licor em SAB formado por PEO1500 + sulfato de lítio + água utilizando como extratante a Fen em valor de pH = 6,0; em 3 etapas sequenciais após a precipitação. ....55	55
Gráfico 12 – %S do La em SAB formado por PEO1500 + sulfato de lítio + água utilizando como extratante a Fen em função da variação da concentração de ácido no sistema. ....57	57
Gráfico 13 – Curva de calibração típica para as medições de lantânio no EAAC. ....64	64
Gráfico 14 – Curva de calibração típica para as medições de cério no EAAC. ....64	64
Gráfico 15 – Curva de calibração típica para as medições de cádmio no EAAC. ....65	65
Gráfico 16 – Curva de calibração típica para as medições de cobalto no EAAC. ....65	65
Gráfico 17 – Curva de calibração típica para as medições de níquel no EAAC. ....66	66

Gráfico 18 – Curva de calibração típica para as medições de zinco no EAAC. ....	66
Gráfico 19 – – Comportamento de extração de cobalto e lantânio em SAB formado por PEO1500 + sulfato de lítio + água utilizando como extratante a Fen em pH = 6,0. ....	67
Gráfico 20 – Comportamento de extração de ferro e lantânio em SAB formado por PEO1500 + sulfato de lítio + água utilizando como extratante a Fen em pH = 6,0. ....	67
Gráfico 21 – – Comportamento de extração de cério e lantânio em SAB formado por PEO1500 + sulfato de lítio + água utilizando como extratante a Fen em pH = 6,0.....	68

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Previsão de demanda de elementos de terras raras, segundo a aplicação (em mil toneladas por ano).....	23
Tabela 2 – Composição típica (% m/m) de fontes primárias em comparação com ânodos de baterias de NiMH. ....	26
Tabela 3 – Composição química de baterias NiMH (% m/m). ....	26
Tabela 4 – Visão geral das vantagens e desvantagens dos métodos para de recuperação de metais. ....	28
Tabela 5 – Coeficiente de partição de íons: $\text{Na}^+$ , $\text{Cs}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ e $\text{Ba}^{2+}$ em SAB formado por PEO 2000 e diferentes eletrólitos. ....	33
Tabela 6 – Agentes extratantes solúveis em água utilizados para partição de íons metálicos em SABs. ....	34
Tabela 7 – Utilização de sistemas formados por copolímero tribloco na extração de íons metálicos na presença de extratantes hidrofóbicos. ....	35
Tabela 8 – Composição dos SAB utilizados no estudo de extração do La. ....	37
Tabela 9 – Concentração obtida para os metais no lixiviado de baterias NiMH.....	41
Tabela 10 – Valores máximos de %E obtidos para cada extratantes nos valores de pH estudados. ....	47
Tabela 11 – Concentração dos metais presentes no licor após a solubilização do precipitado. ....	55
Tabela 12 – Fator de separação entre o lantânio e os concomitantes metálicos presentes na bateria de NiMH considerando todas as etapas de separação. ....	56

## LISTA DE SÍMBOLOS

AC. Alizarina complexona

Ala. Alaranjado de xilenol

CFSp e CFIp. Concentração do polímero na fase superior e inferior respectivamente

CFSs e CFIs. Concentração do sal na fase superior e inferior respectivamente

CLA. Comprimento da linha de Amarração

DNPM. Departamento Nacional de Produção Mineral

Dit. Ditizona

*Dm*. Fator de separação do metal de interesse

*Dn*. Fator de distribuição do interferente

DHPMIAA. 1,3-diidroxifenil-metilaminodiacético

EAAC. Espectrometria de Absorção Atômica de Chama

ETR. Elementos de Terras Raras

EO. Óxido de etileno

%E. Porcentagem de Extração

Fen. 1,10 – fenantrolina

FI. Fase Inferior

FS. Fase Superior

Hid. 8 – hidroxiquinolona

IPT. Instituto de Pesquisas Tecnológicas

IUPAC. União Internacional de Química Pura e Aplicada

*K*. Coeficiente de partição

LA. Linha de Amarração

La. Lantânio

LB. Linha binodal

Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Sulfato de lítio

L64. Copolímero Tribloco

MgSO<sub>4</sub> Sulfato de Magnésio

% m/m. Porcentagem massa/massa

$\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ . Tartarato de Sódio

$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ . Citrato de Sódio

NiMH. Níquel Metal Hidreto

$nM^{FS}$ . Número de mol de íon metálico na fase superior

$nM_{total}$ . Número total de mol de íon metálico

PAN. 1-(2-piridilazo)-2-naftol

PEO 1500. Poli(óxido de etileno) 1500 g mol<sup>-1</sup>

PEO 2000. Poli(óxido de etileno) 2000 g mol<sup>-1</sup>

PO. Óxido de propileno

SAB. Sistema Aquosos Bifásicos

$S_{M,N}$ . Fator de separação entre metal de interesse e o interferente

[Soluta] Concentração do soluto

%S. Eficiência de *stripping*

$Y^n$ . Constante de formação termodinâmica do complexo entre La e o complexante.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>19</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivos Gerais .....</b>	<b>19</b>
<b>2.2</b>	<b>Objetivos Específicos.....</b>	<b>19</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>20</b>
<b>3.1</b>	<b>Características químicas dos ETR.....</b>	<b>20</b>
<b>3.2</b>	<b>Aplicação, produção e mercado do Lantânio .....</b>	<b>22</b>
<b>3.3</b>	<b>Baterias níquel metal-hidreto (NiMH) .....</b>	<b>25</b>
<b>3.4</b>	<b>Processo hidrometalúrgico para recuperação de ETR em baterias de NiMH .....</b>	<b>27</b>
<b>3.5</b>	<b>Sistemas Aquosos Bifásicos (SAB) .....</b>	<b>29</b>
<b>3.6</b>	<b>Comportamento de Partição de um soluto em SAB.....</b>	<b>31</b>
<b>3.7</b>	<b>SAB aplicado a extração de metais .....</b>	<b>32</b>
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA .....</b>	<b>36</b>
<b>4.1</b>	<b>Instrumentação .....</b>	<b>36</b>
<b>4.2</b>	<b>Reagentes.....</b>	<b>36</b>
<b>4.3</b>	<b>Estudo de porcentagem de Extração (%E) do complexo metálico .....</b>	<b>37</b>
<b>4.4</b>	<b>Estudo do Efeito do pH .....</b>	<b>38</b>
<b>4.5</b>	<b>Estudo da influência da natureza e quantidade de agente complexante no SAB .....</b>	<b>39</b>
<b>4.6</b>	<b>Estudo da influência da natureza do eletrólito formador do SAB.....</b>	<b>39</b>
<b>4.7</b>	<b>Estudo da influência da natureza do polímero formador do SAB.....</b>	<b>39</b>
<b>4.8</b>	<b>Estudo da presença de concomitantes metálicos no SAB .....</b>	<b>40</b>
<b>4.9</b>	<b>Aplicação a amostras reais .....</b>	<b>40</b>
<b>4.10</b>	<b>Extração sequencial da amostra real.....</b>	<b>42</b>
<b>4.11</b>	<b>Stripping do lantânio em SAB.....</b>	<b>42</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>43</b>

<b>5.1 Comportamento de extração do lantânio em SAB .....</b>	<b>43</b>
<b>5.2 Efeito do pH.....</b>	<b>46</b>
<b>5.3 Estudo do ânion formador do SAB.....</b>	<b>48</b>
<b>5.4 Estudo do cátion formador do SAB.....</b>	<b>50</b>
<b>5.5 Estudo da natureza do polímero .....</b>	<b>51</b>
<b>5.6 Estudo dos concomitantes metálicos.....</b>	<b>52</b>
<b>5.7 Aplicação a amostras reais .....</b>	<b>54</b>
 <b>6 CONCLUSÕES .....</b>	 <b>58</b>
 <b>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	 <b>59</b>
 <b>Anexo I – Curvas de Calibração .....</b>	 <b>64</b>
 <b>Anexo II – Curvas de extração de lantânio na presença de concomitantes metálicos .....</b>	 <b>67</b>